

JP-A-11-302358**[Claims 1]**

A photocurable resin composition containing at least a photocationic polymerizable composition and a photoacid generator, wherein the photocationic polymerizable compound comprises 50 to 100% by weight of bisphenol A-type epoxy compound and 0 to 50% by weight of diluent.

[Claim 2]

The photocurable resin composition according to claim 1, wherein the amount of the photoacid generator is 0.01 to 10 parts by weight relative to 100 parts by weight of the photocationic polymerizable.

[Claim 3]

The photocurable resin composition according to claim 1, wherein filler is allowed to be contained, and the content proportion of the photocationic polymerizable compound to the filler is 100:10 to 140 in weight ratio.

[Claim 4]

A photocurable resin composition characterized by containing 70 to 100% by weight of at least one selected from epoxy compounds having 2 or more functional group in a

diluent, wherein the diluent cited in claim 1 or claim 2 has a viscosity at 25°C of 1 to 150 cP, and a shrinkage ratio in curing of less than 10%.

[0012]

The diluent used in the present invention is optionally used for the purpose of lowering a viscosity of photo-curable resin composition. The diluent indicates one having viscosity at 25°C of about 1 to about 4000 cP, which is lower than that of bisphenol A-type epoxy compound, and has a photocationic polymerizable functional group. Such examples include bisphenol F-type epoxy compound, bisphenol A D-type epoxy compound, diglycidyl ether of bisphenol A hydride and bisphenol F hydride, propylene oxide-added diglycidyl ether of bisphenol A, polyglycidyl ether obtained from aliphatic-diols, triols, and other polyols, butyl glycidyl ether, and other alkyl monoglycidyl ethers, cyclohexeneoxide, vinylcyclohexenedioxide, 3,4-epoxycyclohexylmethyl-3'-4'-epoxycyclohexanecarboxyrate, di(3,4-epoxycyclohexylmethyl)adipate, and other alicyclic epoxy compounds, diethylglycol divinyl ether, triethylene glycol divinyl ether, butanediol divinyl ether, hexanediol divinyl ether, cyclohexane dimethanol divinyl ether, hydroxybutyl vinyl ether, dodecyl vinyl ether, and other vinyl ethers, 3-(1-propenyloxy)-1,2-propanediol

cyclic carbonate, and other propenyl ethers.

Table 1

	EXAMPLE										COMPARATIVE EXAMPLE				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5
Epikote 828 *1)	100 p	100 p	100 p	100 p	100 p	100 p	100 p	100 p	100 p	100 p					
Epoxide 1500NP *2)		40 p	50 p			25 p	70 p	70 p	100 p	100 p		100 p			
UVR-610 *3)			15 p	65 p			30 p	30 p					100 p		100 p
PE-3A *4)											100 p				
Epikote 806 *5)														100 p	
UVI-6990 *6)	2 p	3 p	3.5 p	3.5 p	2 p	2.5 p	4 p	4 p	4 p	4 p		2 p	2 p		2 p
Irgacure 184 *7)											2 p			2 p	
Crystallite 5X *8)					30 p	32 p	60 p	200 p	60 p	200 p					100 p
Viscosity (cP)	9000	600	400	2000	19000	2100	600	15000	3000	7500	510	20	30	2000	28000
Shrinkage ratio in curing (%)	3.1	3.9	3.9	3.8	2.5	2.8	3.9	2.9	3.9	3	13	6.1	5.1	4.3	4.1
Adhesive strength (kgf/cm ²)	140	170	150	130	130	190	140	130	180	170	70	130	100	150	120
*1: Photocationic polymerizable compound											*7: photoradical polymerization initiator				
*2, *3, *5: Diluent											*8: Quart filler				
*6: Photoacid generator											"p" indicates "parts"				

JP-A-11-12495**[Claim 1]**

UV-curable composition for an optical disc characterized by containing 5% by weight or more of urethane (meth)acrylate, and having viscosity at the temperature of 25 °C of less than 200 mPa·s and a shrinkage ratio in curing of 8.5% or less.

[Claim 2]

The composition according to claim 1, the urethane (meth)acrylate includes a urethane (meth)acrylate obtained by allowing a (meth)acrylate monomer to react with polyisocyanate compound, wherein the urethane (meth)acrylate is obtained by allowing hydroxyl group containing (meth)acrylate to react with a lactone compound.

[0016]

Among them, compounds obtained by allowing hydroxyethylacrylate to react with an ϵ -caprolactone has relatively low viscosity and is preferred in the present invention. PLACCEL A1, FA1DT, FA2, FA2D, FA3, FA4, FA-5 and others as commercially available products are obtained from Daicel·UCB Company Ltd.. Thus, urethane (meth)acrylate can be synthesized by allowing those react

with a poly isocyanate compound. Namely, urethane (meth)acrylate can be produced by a process of the only second step when the above commercially available products are used.

Example 1

20 parts of urethane acrylate, which is obtained by allowing 2 mole of a lactone-modified hydroxyethyl acrylate "PLACCEL FA-1" available from Daicel-UCB Company Ltd to react with 1 mole of triline diisocyanate, 25 parts of tris(2-hydroxyethyl)isocyanurate triacrylate, 20 parts of tripropylene glycol diacrylate, 25 parts of tripropylene glycol diacrylate, 25 parts of isobornyl acrylate, 5 parts of ethylene oxide-modified trimethylol propane triacrylate, 5 parts of 2-methyl-1-(4-methylphenyl)-2-morpholino-propanone-1-one, and 3 parts of benzophenone were mixed and dissolved at 75 °C for 1 hour, and thereby yielded UV-curable composition with pale yellow transparent color.

JP-A-2002-256058**[0005]**

As stated above, no resin compositions providing cured product with good curability and low shrink properties is obtained. Besides, acrylic UV-curable resins have high shrink properties of 10% or more, so it is difficult that the shrink properties come to be 5% or less even if inorganic packing agents are added. Therefore, these compositions cannot be actually up to several required specification, which is the present situation.

JP-A-08-188702**[Claim 1]**

A heat-curable resin composition characterized in comprising a cyanate resin, a compound having at least one or more of phenolic hydroxyl group, and an epoxy resin.

[Claim 2]

A heat-curable resin composition characterized in comprising an imide carbonate and an epoxy resin.

[Claim 3]

The heat-curable resin composition according to claim 2, the imide carbonate is synthesized from a cyanate resin and a compound having at least one or more of phenolic hydroxyl group.

[Claim 4]

A process for producing a heat-curable resin composition, characterized in obtaining the heat-curable resin composition by synthesizing an imide carbonate from a cyanate resin and a compound having at least one or more of phenolic hydroxyl group in the presence of an epoxy resin.

[Claim 5]

A process for producing a heat-curable resin

composition, characterized in obtaining the heat-curable resin composition by synthesizing an imide carbonate from a cyanate resin and a compound having at least one or more of phenolic hydroxyl group in the presence of an epoxy resin, and adding an epoxy resin thereto.

[Claim 6]

A process for producing a heat-curable resin composition, characterized in obtaining the heat-curable resin composition by synthesizing an imide carbonate from a cyanate resin and a compound having at least one or more of phenolic hydroxyl group under an epoxy resin-free condition, and adding an epoxy resin thereto.

[0015]

Specifically, the feature of the present invention resides in that each cured product is obtained from the reaction of a cyanate resin or an epoxy resin by themselves, by allowing cyanate resin to be converted into an intermediate, a cured product thereof imide carbonate, and is kept in that condition, and a heat-curable resin composition comprising a mixture of the imide carbonate and an epoxy resin to be cured. The conversion of cyanate resin into imide carbonate prevents from the reaction of a cyanate group and an epoxy group, and can provide a cured

product by the reaction of each heat-curable resin component one another. Accordingly, it can be avoided that a cured expansion appearance of cyanate resin is inhibited by reacting a cyanate group and an epoxy group.

[0016]

At result, the property of cured expansion the cyanate resin naturally has can exhibit without deterioration even in a mixture with an epoxy resin. Therefore, cured expansion of cyanate resin counterbalances cured shrink of epoxy resin, so a problem derived from cured shrink of a heat-curable resin component can be solved. Besides, a heat-curable resin composition with excellent adhesiveness and heat-resistance can be obtained when an epoxy resin is used as a component of heat-curable resin. By the way, a phenolic hydroxyl group reacted with cyanate resin is reborn along with the progress of cyanate resin curing reaction, and also contributes curing of epoxy resin.

[0042]**[EXAMPLES]**

The present invention will be illustrated in further detail with reference to several examples and comparative examples below, which by no means limit the scope of the

invention. In the following description, "parts" means "parts by weight", and "IR" means "infrared resonance spectrum".

[0043] EXAMPLE 1

40 parts of tetramethyl bisphenol F dicyanate M-30 (cyanate resin; available from Nihon Ciba-Geigy K.K.), 20 parts of bisphenol A (phenol resin), 20 parts of Epikote 828 (epoxy resin; Yuka Shell Epoxy Co., Ltd.), and 40 parts of methyl ethyl ketone were mixed, stirred sufficiently, and the mixture was subjected to heat reaction at 80°C for 4 hours. After confirming the complete conversion of cyanate group into imide carbonate by IR analysis, a methyl ethyl ketone was immediately added to stop the reaction, and thereby yielded imide carbonate-containing composition.

[0044]

50 parts of the obtained imide carbonate-containing composition, 20 parts of Epikote 1001 (epoxy resin: Yuka Shell Epoxy Co., Ltd.), and 50 parts of methyl ethyl ketone are sufficiently mixed to obtain a heat-curable resin composition.

[0045]

The obtained heat-curable resin composition was applied on "Apical 50 AH" (polyimide film: Kanehuchi

Chemical Industries Co., Ltd., 'trade name'), and is heated at 50 °C for 3 hours to be cured. Before and after curing, werpage of the polyimide film was measured to evaluate a curing shrink of a heat-curable resin composition. The werpage indicates '-' when the heat-curable resin composition was faced up, and '+' when the polyimide film was faced up using the average height of 4 corners of sample cut out 35mm x 40mm-square. Besides, in order to evaluate adhesiveness of a heat-curable resin composition and polyimide film, a sample was prepared for evaluation by the process of the step of applying a heat-curable resin composition on a polyimide film, laminating copper film at 120°C, the surface of which treated with a silane coupling agent at 120°C, and peeling between a heat-curable resin composition and polyimide film. After making a pattern for measurement with 1 cm width, 90° peel strength was measured at 150°C. The result was shown in Table 1.

[0046]

	Werpage (mm)	Peel strength (kg/cm)	
		20°C	150°C
Example 1	+0.1	1.5	0.9
Comp.Ex. 1	-1.8	1.3	0.7
Comp.Ex. 2	+1.8	1.2	0.4
Comp.Ex. 3	+1.2	1.6	0.6

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-302358

(43) 公開日 平成11年(1999)11月2日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 0 8 G 59/24		C 0 8 G 59/24
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00
C 0 8 L 63/02		C 0 8 L 63/02
101/00		101/00
// C 0 9 J 163/02		C 0 9 J 163/02
審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 5 頁)		

(21) 出願番号	特願平10-126618	(71) 出願人	000153591 株式会社巴川製紙所 東京都中央区京橋1丁目5番15号
(22) 出願日	平成10年(1998)4月22日	(72) 発明者	奥山 幸夫 静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社 巴川製紙所技術研究所内
		(72) 発明者	東 健策 静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社 巴川製紙所技術研究所内
		(74) 代理人	弁理士 竹内 守

(54) 【発明の名称】 光硬化性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 接着性に優れ、低硬化収縮率に由来する優れた寸法安定性を有する光硬化性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 光カチオン重合性化合物として、50～100重量%のビスフェノールA型エポキシ化合物と光酸発生剤とを含有し、希釈剤、フィラー、その他からなる光硬化性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 光カチオン重合性化合物と、光酸発生剤とを少なくとも含有する光硬化性樹脂組成物において、該光カチオン重合性化合物が、50～100重量%のビスフェノールA型エポキシ化合物と0～50重量%の希釈剤とからなることを特徴とする光硬化性樹脂組成物。

【請求項2】 前記光カチオン重合性化合物100重量部に対して、光酸発生剤が0.01～10重量部であることを特徴とする請求項1に記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1に記載の光硬化性樹脂組成物において、フィラーを含有させ、該光カチオン重合性化合物と該フィラーとの含有比が重量比で100:10～140であることを特徴とする光硬化性樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1もしくは2に記載の希釈剤の25℃における粘度が1～150cPであり、かつ、単独で光硬化させた場合の硬化収縮率が10%未満であり、さらに、2官能以上のエポキシ化合物から選択された少なくとも1種を、希釈剤成分中、70～100重量%含有することを特徴とする光硬化性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は光硬化性樹脂組成物に関するもので、特に該樹脂組成物が低硬化収縮率であるために、精密な位置固定精度を要求される光部品、電子部品の組立等に使用される接着剤として有用な素材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、作業者に対する有毒性や環境汚染等の問題から、従来慣用されていた有機溶剤を使用する接着剤から、紫外線等の活性エネルギー線照射によって硬化する無溶剤型の接着剤に切り換えることが検討されてきた。無溶剤型の接着剤に使用される光硬化性樹脂としては、従来からラジカル反応を利用したアクリル系化合物が使われているが、このアクリル系化合物は、空気中の酸素によって重合阻害が起こるため表面硬化性が悪く、更にアクリルモノマーは特有の臭気を有し、皮膚刺激性が高く、かつ金属やプラスチックとの接着性が悪い等の問題点がある。

【0003】 また、アクリル系光硬化性樹脂は、一般に、10%以上の大きな硬化収縮率を有し、この硬化収縮によって発生する内部応力のために、カール、クラック、剥離等を生じやすく、精密接着等を必要とする分野には利用しにくいという欠点がある。一般的に、低硬化収縮率化を行なうために無機系粉末を多量に充填することが知られているが、アクリル系光硬化性樹脂は、無機粉末を多量に充填しても、硬化収縮率を5%以下にすることは難しい。

【0004】 光カチオン重合性化合物と光酸発生剤とからなる光硬化性樹脂は、酸素による重合阻害がないこ

と、金属やプラスチックとの接着性が優れていることから、感光性レジストや缶コーティング等に利用されている。

【0005】 光カチオン重合性化合物としてエポキシ系化合物を用いた光硬化性樹脂は、5～10%と比較的低い硬化収縮率を有しているが、精密接着に利用する分野では、実用上十分な収縮率とは言えない。硬化収縮率を低減するため、無機充填剤を多量に配合すると樹脂系の粘度が増大し、作業性が悪くなり、また、硬くて脆い材料となり接着力が弱くなる等の問題点がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記従来技術の有する問題点を解決するためになされたものであり、接着性に優れ、低硬化収縮率に由来する優れた寸法安定性を有する光硬化性樹脂組成物を提供することを目的とする。さらに、このような光硬化性樹脂組成物を電子部品、光部品等の精密固定用接着剤として利用するには、作業性の面から、200～2000cP程度の使用用途に適度な粘度を有し、かつ、硬化収縮率が4%未満であることが好ましく、本発明は、この条件を満たす光硬化性樹脂組成物を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 そこで本発明においては、接着性に優れ低硬化収縮率の光硬化性樹脂組成物を開発するにあたり、構成要素として紫外線の照射により短時間で光カチオン重合を起こすエポキシ化合物を主剤として選定した。さらに、種々のエポキシ化合物の中でもビスフェノールA型エポキシ化合物が、光酸発生剤による光カチオン重合時の硬化収縮率が3%程度と最も小さく、該樹脂を主成分として成る光硬化性樹脂組成物が、優れた接着性と寸法安定性を有し、酸素による重合阻害がなく、臭気および皮膚刺激性が低く、無溶剤型で環境汚染が無いことを見出したことによるものである。

【0008】 本発明の請求項1の発明は、光カチオン重合性化合物と光酸発生剤とを少なくとも含有する光硬化性樹脂組成物に関する発明であって、光カチオン重合性化合物が、50～100重量%の低硬化収縮率のビスフェノールA型エポキシ化合物と0～50重量%の希釈剤とからなることを特徴とするものである。請求項2の発明は、前記光カチオン重合性化合物100重量部に対して、光酸発生剤が0.01～10重量部であることを特徴とする光硬化性樹脂組成物である。また、請求項3の発明は、請求項1の発明の光硬化性樹脂組成物において、フィラーを含有させ、該光カチオン重合性化合物と該フィラーとの含有比が重量比で100:10～140であることを特徴とするものである。そして、請求項4の発明は、請求項1もしくは請求項2の発明において、希釈剤の25℃における粘度が1～150cPであり、かつ、単独で光硬化させた場合の硬化収縮率が10%未満であり、さらに、2官能以上のエポキシ化合物から選

3

択された少なくとも1種を、希釈剤成分中に70～100重量%含有することを特徴とするものである。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の光カチオン重合性化合物の主成分として使用されるビスフェノールA型エポキシ化合物の例としては、次のものが挙げられる。例えば、エピコート825、827、828〔油化シェルエポキシ社製、エポキシ当量 (g/eq.) : 172～178, 180～190, 184～194〕、エポトートYD-126, 127, 128

〔東都化成社製、エポキシ当量 (g/eq.) : 175～190, 180～190, 184～194〕、RE-310S, RE-410S〔日本化薬社製、エポキシ当量 (g/eq.) : 180～190, 175～185〕、エピクロン840, 840〔大日本インキ化学工業社製、エポキシ当量 (g/eq.) : 180～190, 184～194〕、アデカレジエP-4100, EP-4300〔旭電化工業社製、エポキシ当量 (g/eq.) : 180～200, 180～200〕、D. E. R. 330, 331C〔ダウ・ケミカル日本社製、エポキシ当量 (g/eq.) : 176～185, 186～190〕等であるが、これらに限定されるものではない。また、これらのビスフェノールA型エポキシ化合物は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0010】本発明の光カチオン重合性化合物の主成分として使用されるビスフェノールA型エポキシ化合物は、本発明の光硬化性樹脂組成物の樹脂成分中、50～100重量%、好ましくは60～100重量%含有することが適当である。ビスフェノールA型エポキシ化合物の含有率が50重量%未満になると、光硬化性樹脂成分の硬化収縮率が大きくなる問題を生ずる。硬化収縮率を低下させる手段としては、充填剤を多量に添加することも考えられるが、この場合は、粘度が高くなり取り扱い難くなるので好ましくない。

【0011】また、本発明の光カチオン重合性化合物の主成分として使用されるビスフェノールA型エポキシ化合物は、25℃での粘度が4000～17000cP程度で、エポキシ当量が200 (g/eq.)以下、好ましくは190 (g/eq.)以下である。エポキシ当量が200 (g/eq.)を超えると、ビスフェノールA型エポキシ化合物自体の粘度が非常に高くなるか、固体となるため、光硬化性樹脂組成物を調製する時の作業性が悪くなる。

【0012】本発明に於いて用られる希釈剤は、必要に応じて光硬化性樹脂組成物の粘度を低下させる目的に用いるもので、25℃での粘度が、1～4000cP程度のビスフェノールA型エポキシ化合物より低粘度のものを指し、さらに、光カチオン重合可能な官能基を有する。この例としては、ビスフェノールF型エポキシ化合物、ビスフェノールAD型エポキシ化合物、水素化ビスフェノールAや水素化ビスフェノールFのジグリシジル

4

エーテル、ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加型ジグリシジルエーテル、脂肪族ジオール、トリオール類等の多価アルコール類から得られる多価グリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル等のアルキルモノグリシジルエーテル、シクロヘキセンオキシド、ビニルシクロヘキセンジオキシド、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ジ(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート等の脂環式エポキシ化合物、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル等のビニルエーテル類、3-(1-プロペニルオキシ)-1, 2-プロパンジオールサイクリックカーボネート等のプロペニルエーテル類等が挙げられる。

【0013】特に、本発明に用いる希釈剤として、25℃での粘度が、1～150cP好ましくは1～50cPの2官能以上のエポキシ化合物が好ましい。そしてこの場合のエポキシ化合物は、該化合物98重量部に対して光酸発生剤を2重量部加えて得た組成物を光硬化した時の硬化収縮率が10%未満、好ましくは7%未満であることが好適である。また、該エポキシ化合物は、全希釈剤成分中70～100重量%含有することが適当である。粘度が、150cPを超えると希釈効果が薄れる。また、硬化収縮率が10%以上になると、多量に希釈剤を添加した場合、光硬化性樹脂組成物として硬化収縮率の増大を招くので好ましくない。

【0014】さらに、希釈剤成分中、2官能以上のエポキシ化合物の含有率が70重量%未満である場合、すなわち例えば単官能のカチオン重合性化合物を30重量%以上用いた場合は、光硬化性が悪くなり、同様に、ビニルエーテル等のエポキシ化合物以外の多官能カチオン重合性化合物を30重量%以上用いた場合は、接着性が悪くなり好ましくない。

【0015】また、前記請求項4で規定する25℃における粘度が1～150cPの希釈剤の例としては、上記多価グリシジルエーテルすなわちエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、グリセリン、1, 4-シクロヘキサジオール、トリメチロールプロパン等の脂肪族ジオール、トリオール類等の多価アルコール類から得られる多価グリシジルエーテル類、ビニルシクロヘキセンジオキシド等の脂環式エポキシ化合物等が挙げられる。

【0016】その他粘度調整剤として、高粘度および固体のビスフェノールA型エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物、フェノールノボラック型エポキシ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物、ビフェニル型エ

ボキシ化合物等を配合しても何ら問題はない。

【0017】本発明に用いる光酸発生剤としては、従来公知の化合物が適用でき、一般的には、オニウム塩、メタロセン錯体が好適に用いられる。オニウム塩としては、ジアゾニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、セレンニウム塩等が使用され、これらの対イオンには、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 等のアニオンが用いられる。具体例としては、4-クロロベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、(4-フェニルチオフェニル)ジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、(4-フェニルチオフェニル)ジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス〔4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル〕スルフィド-ビス-ヘキサフルオロアンチモネート、ビス〔4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル〕スルフィド-ビス-ヘキサフルオロホスフェート、(4-メトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、(4-メトキシフェニル)フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ベンジルトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルセレンニウムヘキサフルオロホスフェート、(η^5 -イソプロピルベンゼン)(η^5 -シクロペンタジエニル)鉄(II)ヘキサフルオロホスフェート等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。また、これらの化合物は、各単体で用いてもよく、複数混合して用いてもよい。

【0018】本発明において、上記光酸発生剤は、光カチオン重合性化合物100重量部に対して、0.01~10重量部、好ましくは0.1~5重量部、より好ましくは0.1~3重量部程度配合することが適当である。0.01重量部未満では光硬化性が低下し、10重量部を超えて配合した場合には、増量効果が認められず不経済であるとともに、硬化物物性の低下をきたすので好ましくない。

【0019】本発明に用いるフィラーとしては、有機充填剤、無機充填剤のどちらでも使用可能であるが、熱膨張率を考慮に入れると、無機充填剤が好ましい。有機充填剤の例としては、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエチレン樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂等が*

$$\begin{aligned} \text{硬化収縮率}(\%) &= \left\{ - \left(1/S_p - 1/S_m \right) / \left(1/S_m \right) \right\} \times 100 \\ &= \left\{ 1 - \left(S_m/S_p \right) \right\} \times 100 \end{aligned}$$

接着強度の評価法：13×26mmのスライドガラスに接着剤を塗布し、これに11×13mmのスライドガラスを貼り合わせる(接着面積：約0.02cm²)。その後、25mW/cm²で5分間光照射(水銀キセノンランプ使用)して接着剤を硬化させ、試験片を作成し

*挙げられる。無機充填剤の例としては、アルミナ、タルク、ガラス粉末、セラミック粉末、結晶性シリカ、熔融シリカ等が挙げられる。また、フィラーの含有量は、光カチオン重合性化合物成分100重量部に対して、10~140重量部、好ましくは30~120重量部、より好ましくは30~100重量部程度配合することが適当である。10重量部未満では硬化収縮率が充分小さくならない。また、140重量部を超えると、粘度が高くなり取扱い難くなる。なお、フィラーの充填量が多くなり、粘度が高くなる際は、これらに適当な表面処理、例えばシラン系カップリング剤処理等を行うことにより、粘度上昇をある程度防ぐことは可能である。また、多量のフィラーを充填すると、光の透過性が低下し、光硬化性が低下するので、これを防ぐため光硬化性樹脂とフィラーの屈折率は、ほぼ等しいことが望ましい。

【0020】なお、本発明において、必要に応じて、その他のカチオン重合可能なモノマー類、例えば、環状エーテル類、環状エステル類、スピロオルソカーボネート類、ビシクロオルソエステル類、エポキシ化合物と共重合可能なポリオール類、熱カチオン重合開始剤、チオキサントン等の光増感剤、シランカップリング剤等の改質剤等を含有させても差し支えない。その適用量は、本発明の効果に悪影響を及ぼさない限り、特に限定されるものではない。

【0021】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらにのみ限定されない。なお、実施例において部とは重量部を示す。

【0022】実施例1~10および比較例1~5

表1に示した配合成分を用いた処方、光硬化性樹脂組成物を調製し、下記評価方法に従い、粘度、硬化収縮率、接着強度を評価した。

粘度の評価法：E型粘度計(DVU-EII型、コーン角度：3°、コーン半径：12mm; TOKIMEC社製)を用い、25℃で、測定時間を5分として評価した。

硬化収縮率の評価法：JIS K 7232に基づいて、光硬化性樹脂組成物の硬化前後の比重を測定し、この比から硬化収縮率を算出した。樹脂組成物の硬化前の比重を S_m 、硬化後の比重を S_p とすると硬化収縮率は、下記の計算式で表される。この場合実用上支障のない収縮率は4%以下である。

接着強度の測定は、試料ホルダーに試験片をセットし、引張試験機で速度10mm/minで引張、剪断接着強度を測定した。得られた結果を表1に示す。表1から明らかとなおり、本発明による実施例1~10の組成物は、硬化収縮率が低く、かつ接着強度が高いものが得

られたのに対し、比較例1～5のものは何れも硬化収縮率が高く、接着強度が低いものであった。この場合、実用上支障のない接着強度は50～60Kg/cm²以上であ *

＊る。

【0023】

【表1】

	実施例										比較例				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5
エポコート828 注1)	100部	100部	100部	100部	100部	100部	100部	100部	100部	100部					
エポライト1500NP 注2)		40部	50部			25部	70部	70部	100部	100部		100部			
UVR-6110 注3)			15部	65部			30部	30部					100部		100部
PE-3A 注4)											100部				
エポコート806 注5)														100部	
UVI-690 注6)	2部	3部	3.5部	3.5部	2部	2.5部	4部	4部	4部	4部		2部	2部		2部
イルガキュア184 注7)											2部			2部	
クリスタライト5X 注8)					30部	32部	60部	200部	60部	200部					100部
粘度 (cP)	9000	600	400	2000	19000	2100	600	15000	3000	7500	510	20	300	2000	28000
硬化収縮率 (%)	3.1	3.9	3.9	3.8	2.5	2.8	3.9	2.9	3.9	3.0	13	6.1	5.1	4.3	4.1
接着強度 (kg/cm ²)	140	170	150	130	130	190	140	130	180	170	70	130	100	150	120

注1: カチオン重合性化合物
注2, 注3, 注5: 希釈剤
注6: 光酸発生剤

注7: 光ラジカル重合開始剤
注8: 石英フィラー

【0024】注1): 油化シェルエポキシ社製 ビスフェノールA型エポキシ化合物〔エポキシ当量 (g/eq.): 187〕

注2): 共栄社化学社製 25℃における粘度が17cPのネオペンチルグリコールのジグリシジルエーテルからなる脂肪族エポキシ化合物〔エポキシ当量 (g/eq.): 140〕

注3): ユニオンカーバイド社製 25℃における粘度が360cPの3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートからなる脂環式エポキシ化合物〔エポキシ当量 (g/eq.): 132〕

注4): 共栄社化学社製 3官能アクリレート化合物

注5): 油化シェルエポキシ社製 25℃における粘度

が2100cPのビスフェノールF型エポキシ化合物〔エポキシ当量 (g/eq.): 166〕

注6): ユニオンカーバイド社製 光酸発生剤

注7): チバガイギー社製 光ラジカル重合開始剤

注8): 龍森社製 石英フィラー

【0025】

30 【発明の効果】このように、本発明の光硬化性樹脂組成物は、硬化収縮率が2.5～3.9%と小さく、接着面の密着性に優れ、かつ、酸素による表面の硬化性阻害がなく、臭気および皮膚刺激性が低く、無溶剤型で環境汚染がないという特徴を有する。そのため、本発明の光硬化性樹脂組成物を電子部品や光部品等の精密部品の組立等に使用すると、寸法安定性に優れた精密な位置固定が可能となり、実用性能が良好な接着を実現できる。